



(19)

(11) Publication number:

04108848 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 02226673

(51) Intl. Cl.: C08L 59/04

(22) Application date: 30.08.90

| | |
|--|--|
| <p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 09.04.92</p> <p>(84) Designated contracting states:</p> | <p>(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD</p> <p>(72) Inventor: OKA MIKIO</p> <p>(74) Representative:</p> |
|--|--|

(54) LOW-SECONDARY
SHRINKABLE
POLYOXYMETHYLENE
COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition, improved in secondary shrinkability without impairing mechanical strength, rigidity, etc., and suitable as panels, etc., in keyboards of personal computers, etc., by blending polyoxymethylene polymer with a polyoxymethylene random copolymer in a specific proportion.

CONSTITUTION: A composition is obtained by blending (A) 5-40wt.% polyoxymethylene homopolymer, prepared by polymerizing formaldehyde or a cyclic oligomer such as trimer or tetramer, substantially composed of oxymethylene units and having 10000-200000 number-average molecular weight and 0.1-70g/10min melt index and 172-175° C melting point with (B) 95-60wt.% polyoxymethylene random copolymer having a structure in which oxyalkylene units are randomly introduced into a chain composed of the oxymethylene units, 10000-200000 number-average molecular weight, 0.1-60g/10min melt index and 160-165° C melting point.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-108848

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 L 59/04

識別記号 庁内整理番号
LMP 8215-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物

⑯ 特 願 平2-226673

⑰ 出 願 平2(1990)8月30日

⑱ 発 明 者 岡 美 喜 夫 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A)ポリオキシメチレンホモポリマー5~4重量%と(B)ポリオキシメチレンランダムコポリマー95~60重量%とから成る低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物、さらに詳しくは、成形後の長時間放置や高温雰囲気下における収縮率が極めて低く、寸法安定性が要求される精密部品用の成形材料などとして好適なポリオキシメチレン組成物に関するものである。

従来の技術

従来、ポリオキシメチレンは機械強度が高く、かつ剛性、耐クリープ特性、耐溶剤性、撓動性な

どに優れていることから、例えば自動車、電気製品、機械などの機械部品をはじめ、多くの成形品の材料として幅広く用いられている。

しかしながら、このポリオキシメチレンは結晶性樹脂であるため、成形後に長時間放置したり、高温雰囲気下にさらすとあと収縮、すなわち二次収縮による寸法変化が生じることから、精密部品への応用が制限されるのを免れないという欠点を有している。

このポリオキシメチレンの二次収縮性を改良する方法として、従来無機フィラーを配合する方法が知られている。しかしながら、無機フィラーを配合したポリオキシメチレン組成物は、機械的特性、特に、伸度や耐衝撃性に劣るとともに、成形性が悪い上、ウェルド部の強度も低く、精密部品の材料として使用しにくいという欠点がある。

他方、異種のポリオキシメチレン同士からなる組成物、例えばポリオキシメチレンホモポリマー70~99.1重量%とポリオキシメチレンコポリマー30~0.1重量%とから成る高強度、高弾性率の球晶

サイズ5 μ m以下のポリアセタール固溶体や(特開昭54-20258号公報)、それぞれのメルトインデックス比が15以上の分子量の異なる2成分のポリオキシメチレン重合体を混合して流動性を改善したポリアセタール樹脂組成物(特公昭55-39182号公報)も提案されている。

しかしながら、これらの組成物は低二次収縮性の改良とは全く関係がなく、組成自体も全く異なるものである。

発明が解決しようとする課題

本発明は、ポリオキシメチレンが本来有する特性を保持するとともに、成形後の長時間放置や高温雰囲気下における収縮率が極めて低く、寸法安定性が要求される精密部品用の成形材料などとして好適な低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物を提供することを目的としてなされたものである。課題を解決するための手段

本発明者は低二次収縮性、すなわちあと収縮を生じないポリオキシメチレン組成物について鋭意研究を重ねた結果、ポリオキシメチレンホモポリ

マーとポリオキシメチレンランダムコポリマーとを、所定の割合でブレンドすることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)ポリオキシメチレンホモポリマー5～40重量%と(B)ポリオキシメチレンランダムコポリマー95～60重量%とから成る低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物において、(A)成分として用いられるポリオキシメチレンホモポリマーは、ホルムアルデヒド又はその三量体(トリオキサン)や四量体(テトラオキサン)などの環状オリゴマーを重合して得られる実質上オキシメチレン単位から成るものであって、数平均分子量が10,000～200,000、好ましくは20,000～100,000の範囲にあり、かつメルトインデックス(MI)値が0.1～70g/10分で、融点が172～175℃の範囲にあるものが好適である。

一方、(B)成分として用いられるオキシメチレ

-3-

ンランダムコポリマーは、オキシメチレン単位からなる連鎖中にオキシアルキレン単位がランダムに導入された構造を有する重合体であって、一般に該オキシメチレン単位はホルムアルデヒド又はトリオキサンやテトラオキサンなどのホルムアルデヒドの環状オリゴマーから誘導され、一方、オキシアルキレン単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどの環状エーテルから誘導される。

該オキシメチレンコポリマーの代表例としては、トリオキサンとエチレンオキシドとの共重合体、ホルムアルデヒドとプロピレンオキシドとの共重合体、トリオキサンと1,3-ジオキソランとの共重合体などが挙げられ、その数平均分子量が10,000～200,000、好ましくは20,000～100,000の範囲にあり、かつMI値が0.1～60g/10分で、融点が160～165℃、好ましくは160～162℃の範囲にあるものが好適である。

-5-

-4-

また、前記のポリオキシメチレンランダムコポリマーとポリオキシメチレンホモポリマーは、それぞれのMI値(ASTM D1238-57T E条件、190℃、荷重2.16kg)の比が12以下、好ましくは10以下、より好ましくは5以下になるような組み合わせが、二次収縮性の点から望ましい。このMI値の比が12を超えると、二次収縮性の改良効果が十分に発揮されなくなる傾向がみられる。

本発明組成物における前記(A)成分のポリオキシメチレンホモポリマーと(B)成分のポリオキシメチレンランダムコポリマーとの配合割合については、該(A)成分と(B)成分との合計重量に基づき、(A)成分が5～40重量%及び(B)成分が95～60重量%の範囲にあることが必要である。この配合割合が前記範囲を逸脱すると二次収縮性の改良効果が十分に発揮されず、本発明の目的が達せられない。

本発明組成物の調製方法については特に制限はなく、例えば通常の押出し機を用いてペレット同士を混練してもよいし、ペレット化前の重合パウ

-6-

ダー状態で混練してもよく、その用途に応じて適当な方法を選択すればよい。

また、前記調製の際に、本発明の目的をそこなわない範囲で、所望に応じ各種添加成分、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、着色剤、潤滑剤、あるいは炭素繊維、ガラス繊維、セラミックなどの充てん剤などを添加することができる。

発明の効果

本発明のポリオキシメチレン組成物は、ポリオキシメチレンホモポリマーとポリオキシメチレンランダムコポリマーとを特定の割合でブレンドすることにより、ポリオキシメチレンが本来有する機械的強度、剛性、耐衝撃性などをそこなうことなく、ポリオキシメチレンの欠点である成形後のあと収縮性、すなわち二次収縮性を改良したものであって、例えばパソコンやワープロなどのキーボードのパネル、カセットテープやVTRなどのアウトサート成形品、精密機器などに用いられるギヤー類のインサート成形品などの成形材料とし

て好適に用いられる。なかでも厚さ2mm以下の成形体、特にキーボードパネルに適している。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各物性は次に示す方法に従って求めた。

(1)あと収縮性(二次収縮性)

成形後、23℃で48時間放置した際の流動方向の寸法をD₁(mm)とし、成形後、23℃で48時間放置したのち、80℃で6時間加熱し、その後23℃で48時間放置した際の流動方向の寸法をD₂(mm)として、次式に従いあと収縮率(%)を求めた。

$$\text{あと収縮率(\%)} = \frac{D_1 - D_2}{\text{金型寸法}} \times 100$$

ただし、金型寸法66mm、厚み1mm

(2)ポリオキシメチレンのMI値

ASTM D1238-57T E条件に準拠し、温度190℃、荷重2.16kgの条件で求めた。

実施例1～8、比較例1～7

-7-

-8-

MI値の異なる各種の末端がアセチル化されたポリオキシメチレンホモポリマーと、トリオキサンとエチレンオキシドとから得られたMI値の異なる各種のポリオキシメチレンランダムコポリマーとを、表に示す割合で、200℃に設定したノーベントタイプの30mm押出し機を用いて混練し、ペレット化した。

次いで、このペレットを80℃で14時間乾燥させたのち成形し、あと収縮率を求めた。その結果を表に示す。

| 実施例 | ポ リ オ キ シ メ チ レ ン 組 成 物 | | | | | | | | | | 評 価 あと収縮率 (%) |
|-----|-------------------------|---------|------------|------------|---------|-----------------------|---------------|------------|------|--|---------------------|
| | (A)ポリオキシメチレンホモポリマー | | | | | (B)ポリオキシメチレンランダムコポリマー | | | | | |
| | MI (g/10分) | MP (°C) | 量 (wt%) | MI (g/10分) | MP (°C) | 量 (wt%) | (B)MI / (A)MI | | | | |
| | | | | | | | 量 (wt%) | MI (g/10分) | | | |
| 1 | 9.0 | 174 | 5 | 9.0 | 161.5 | 95 | 1.0 | 1.0 | 0.16 | | |
| 2 | 9.0 | 174 | 10 | 9.0 | 161.5 | 90 | 1.0 | 1.0 | 0.15 | | |
| 3 | 9.0 | 174 | 20 | 9.0 | 161.5 | 80 | 1.0 | 1.0 | 0.15 | | |
| 4 | 9.0 | 174 | 40 | 9.0 | 161.5 | 60 | 1.0 | 1.0 | 0.17 | | |
| 5 | 30 | 174 | 20 | 3.0 | 161.5 | 80 | 0.1 | 0.1 | 0.18 | | |
| 6 | 45 | 174 | 20 | 10 | 161.5 | 80 | 0.22 | 0.22 | 0.16 | | |
| 7 | 45 | 174 | 20 | 3.0 | 161.5 | 80 | 0.07 | 0.07 | 0.24 | | |
| 8 | 3.0 | 174 | 20 | 0.1 | 161.5 | 80 | 0.03 | 0.03 | 0.27 | | |
| 1 | 9.0 | 174 | 50 | 9.0 | 161.5 | 50 | 1.0 | 1.0 | 0.29 | | |
| 2 | 9.0 | 174 | 75 | 9.0 | 161.5 | 25 | 1.0 | 1.0 | 0.29 | | |
| 3 | 9.0 | 174 | 90 | 9.0 | 161.5 | 10 | 1.0 | 1.0 | 0.30 | | |
| 4 | 9.0 | 174 | 95 | 9.0 | 161.5 | 5 | 1.0 | 1.0 | 0.29 | | |
| 5 | 9.0 | 174 | 99 | 9.0 | 161.5 | 1 | 1.0 | 1.0 | 0.29 | | |
| 6 | - | - | - | 9.0 | 161.5 | 100 | - | - | 0.28 | | |
| 7 | 9.0 | 174 | 100 | - | - | - | - | - | 0.30 | | |

-9-

-10-

手 続 補 正

平成 2 年 1 0 月 3 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特 許 願第 2 2 6 6 7 3 号

2. 発明の名称

低二次収縮性ポリオキシメチレン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(003) 旭化成工業株式会社

代表者 弓 倉 礼 一

4. 代 理 人

東京都港区新橋 2 丁目 2 番 2 号川志満・邦信ビル 8 階

(7182) 弁理士 阿 形 明 子

電話(591)9910 番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄

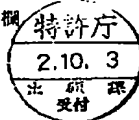
及び発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正します。

(2) 明細書第 8 ページ末行の「実施例 1 ~ 8、
比較例 1 ~ 7」を「実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 9」
に訂正します。

(3) 同第 1 0 ページの表を別紙のとおり訂正し
ます。



| | ポ リ オ キ シ 組 成 物 | | | | | | 評 価 | | |
|-------|--------------------------------|-----|-------|-----------------------|-----|-------|------------------|------|------|
| | 高メルトインデックス | | | | | | | | |
| | 低メルトインデックス | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | (A)ポリオキシメチレンホモポリマー | | | (B)ポリオキシメチレンランダムコポリマー | | | あ と 収 縮 率 (%) | | |
| | 種 類 | | 量 | 種 類 | | 量 | | | |
| | M P (°C) | | (wt%) | M P (°C) | | (wt%) | | | |
| | MI (g/10分) | | | MI (g/10分) | | | | | |
| 実 施 例 | 1 | 9.0 | 174 | 5 | 9.0 | 161.5 | 95 | 1.0 | 0.16 |
| | 2 | 9.0 | 174 | 10 | 9.0 | 161.5 | 90 | 1.0 | 0.15 |
| | 3 | 9.0 | 174 | 20 | 9.0 | 161.5 | 80 | 1.0 | 0.15 |
| | 4 | 9.0 | 174 | 40 | 9.0 | 161.5 | 60 | 1.0 | 0.17 |
| | 5 | 30 | 174 | 20 | 3.0 | 161.5 | 80 | 1.0 | 0.18 |
| | 6 | 45 | 174 | 20 | 10 | 161.5 | 80 | 4.5 | 0.16 |
| 比 | 1 | 9.0 | 174 | 50 | 9.0 | 161.5 | 50 | 1.0 | 0.29 |
| | 2 | 9.0 | 174 | 75 | 9.0 | 161.5 | 25 | 1.0 | 0.29 |
| | 3 | 9.0 | 174 | 90 | 9.0 | 161.5 | 10 | 1.0 | 0.30 |
| | 4 | 9.0 | 174 | 95 | 9.0 | 161.5 | 5 | 1.0 | 0.29 |
| 較 例 | 5 | 9.0 | 174 | 99 | 9.0 | 161.5 | 1 | 1.0 | 0.29 |
| | 6 | - | - | - | 9.0 | 161.5 | 100 | - | 0.28 |
| | 7 | 9.0 | 174 | 100 | - | - | - | - | 0.30 |
| | 8 | 45 | 174 | 20 | 3.0 | 161.5 | 80 | 0.07 | 0.24 |
| | 9 | 3.0 | 174 | 20 | 0.1 | 161.5 | 80 | 0.03 | 0.27 |

特許請求の範囲

1 (A)ポリオキシメチレンホモポリマー 5 ～ 40
重量%と(B)ポリオキシメチレンランダムコポリ
マー 95 ～ 60 重量%とから成る低二次収縮性ポ
リオキシメチレン組成物。